

AUTOENSANCHAMIENTO DE LINEAS ESPECTROSCOPICAS DEL CO₂

Carlos B. Suárez*

Programa Quinor (CONICET), Universidad Nacional de La Plata
C.C. 962, 1900 La Plata

Hemos determinado los *coeficientes de autoensanchamiento* γ^0 de las líneas espectroscópicas del CO₂ para *temperaturas* T entre 165 y 300 K para la banda situada en 4978 cm⁻¹. También determinamos el valor de n en la expresión que relaciona los *ensanchamientos* a diferentes temperaturas: $\gamma(T) = \gamma(T_0) (T/T_0)^{-n}$ hallando $n=0.745 \pm 7\%$, lo que se compara muy bien con resultados recientes logrados usando espectroscopía fotoacústica y espectrómetros a láser semiconductor.

I. INTRODUCCION

A fin de realizar la detección y monitoreo remoto de CO₂ en forma cuantitativa en la atmósfera terrestre y de otros planetas, es preciso el conocimiento de importantes magnitudes espectroscópicas, tales como el ancho de las líneas γ y sus intensidades absolutas¹.

Esto es más completo cuanto más determinaciones se realicen a diferentes temperaturas. Por otra parte, así se puede llevar a cabo una descripción de las variaciones del ancho de línea γ ensanchadas por colisiones.

Con tal objetivo, hemos realizado mediciones y cálculos con diferentes condiciones de presión y temperatura.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

Los espectros fueron obtenidos usando un espectrómetro de Fourier de resolución 0.0004 cm⁻¹, en el rango espectral 4850-5050 cm⁻¹, promediando típicamente 30 scans en cada situación.

La presión se varió entre 40 y 100 torr, y la temperatura entre 165 y 300 K. La longitud de la celda de absorción fue de 57 mm.

III. REDUCCION DE DATOS Y RESULTADOS

Usando valores iniciales se computó un espectro sintético del CO₂. Usando la función instrumental del espectrómetro se realizó la convolución con dicho espectro, comparando punto a punto lo así obtenido con el espectro real². Si la discrepancia superaba algún valor previamente impuesto se variaban los valores iniciales y se

reiteraba el procedimiento, hasta alcanzar un estado satisfactorio.

La tabla I adjunta muestra los valores del semi-ancho de líneas para valores de J entre 2 y 36, en este caso para 165, 245 y 300 K, de un total de ocho diferentes temperaturas, como ejemplos representativos.

J	165	245.6	300
2	0.175		0.122
4	0.175	0.136	0.109
6	0.173	0.140	0.106
8	0.167	0.133	0.110
10	0.165	0.121	0.107
12	0.161	0.125	0.103
14	0.155	0.124	0.094
16	0.152	0.119	0.095
18	0.144	0.117	0.100
20	0.148	0.115	0.092
22	0.145	0.115	0.093
24	0.132	0.114	0.088
26	0.137	0.107	0.102
28	0.136	0.105	0.102
30	0.135	0.107	0.097
32	0.137	0.113	0.080
34		0.102	0.087
36			0.080

Tabla I: coeficientes de ensanchamientos para el CO₂. Variación con la temperatura y el número cuántico J .

La Fig. 1 ilustra la determinación del exponente n de interés (en la práctica mediante un ajuste por mínimos cuadrados), lo cual se realizó para cada valor de J .

*Investigador del CONICET

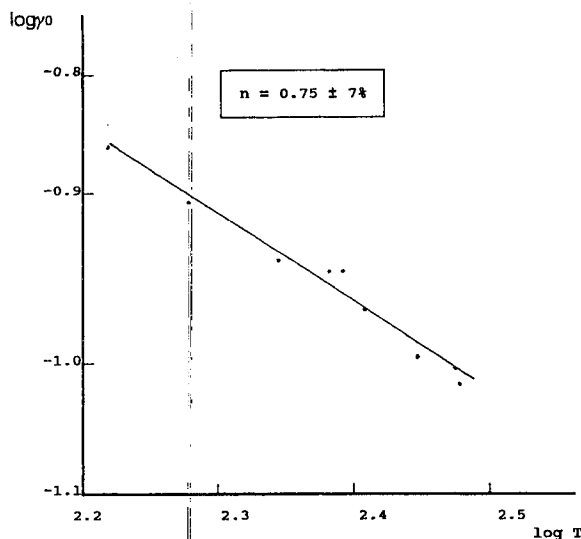


Fig. 1: Gráfico representativo de la determinación de n para un valor de J . Se procedió igual para $J=2$ a 36 ; (se usaron mínimos cuadrados)

El valor promedio de n , para todas las líneas consideradas, resultó:

$$n=0.745\pm 7\%$$

Es interesante destacar que Birnbaum³ predice para la dependencia de la temperatura del ancho de línea un factor de la forma:

$$T^{-(q+4)/2q}$$

siendo para nuestro caso, $q=8$, con lo que el exponente n , sería así 0.75 , valor que cae dentro del rango de nuestra determinación.

Además, recientemente, usando métodos fotoacústicos, Hammerich et al.⁴, hallaron $n=0.77$

para temperaturas entre 25° y 450°C , para líneas de otra banda del CO_2 .

Usando espectómetros con láser semiconductor, Eng y Mantz⁵ obtuvieron $n=0.764$ para una (sola) línea P(18) de otra banda, siendo de esperar similares resultados para líneas análogas, por lo que se observa buen acuerdo.

IV. CONCLUSIONES

Hemos medido el autoensanchamiento de 18 líneas del CO_2 a diversas temperaturas, determinando la dependencia de ese parámetro a través de una expresión exponencial.

Nuestros resultados se comparan bien con la teoría, con otras determinaciones fotoacústicas y con medidas directas, las que se realizan con espectómetros de láser semiconductor. Pero en este caso, aunque de gran calidad, las dificultades experimentales limitan el número de casos medidos y, en general, sólo se miden unas pocas líneas (a veces una sola). en nuestro caso lo hacemos para muchas líneas (tantas como observadas) y con la misma calidad, dado el buen acuerdo logrado con los otros métodos.

REFERENCIAS

1. P. Varanasi, JQSRT **39**, (1988).
2. C. Chackerian, Jr. y G. Guelachvili, J. Molec. Spectrosc. **97**, 316 (1983).
3. G. Birnbaum, Adv. Chem. Phys. **12**, 487 (1967).
4. M. Hammerich, L. Vildrik-Sörensen, H. de Vries, y J. Henningsen, Appl. Phys. B, **53**, 170 (1991).
5. R.S. Eng y A.W. Mantz, J. Molec. Spectrosc., **74**, 331 (1979).